

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ハイブリッド薄膜における銀超微粒子の析出と溶解
Title(English)	
著者(和文)	柴田修一, 宮嶋 圭太, 矢野哲司, 山根正之
Authors(English)	SHUICHI SHIBATA, Keita miyajima, Tetsuji Yano, masayuki yamane
出典(和文)	The 12th Meeting on Glass for Photonics, Vol. , No. , pp. 11-12
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 11-12
発行日 / Pub. date	2001,

「ハイブリッド薄膜における銀超微粒子の析出と溶解」

(東京工業大学) ○柴田修一, 宮嶋圭太, 矢野哲司, 山根正之

Precipitation and Dissolution of Ag nanoparticles in Hybrid Film

(Tokyo Institute of Technology) ○S. Shibata, K. Miyajima, T. Yano, M. Yamane

1. はじめに

金属超微粒子分散ガラスは、高い3次の非線形感受率と高速応答性を示すことから各所で研究がなされている。著者らも銀イオンを高濃度に含有するリン酸塩系ガラスを対象として、イオン照射により析出させた銀超微粒子の研究を行ってきたが、その過程で通常の強度の光照射によっても、超微粒子が消失する特異な現象を見いだした[1]。これはイオン照射などの結果生じた特殊な状態であることも懸念されたが、今回報告するように、金属超微粒子に広く見られる現象であることが示唆された。本報告では、ゾルーゲル法により作製した銀超微粒子含有ハイブリッド膜においても、光による消失現象が生じることを明らかにし、既報のイオン照射ガラス基板での実験結果との対応を行った。

2. 実験

Tetraethoxysilane (TEOS)と 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)に硝酸を添加して加水分解・縮合させ、これに硝酸銀と、超微粒子安定化剤として N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS)を添加して薄膜用出発原料にした。ディップコーティングにより、シリカガラス基板上に約 1 μ mの厚さの薄膜を形成した。Ag : APTS (モル比) が異なる各種薄膜試料を作製し、空气中、窒素ガス雰囲気中で高温処理をして銀超微粒子を析出させた(処理温度 120 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ C)。典型的な幾つかの薄膜に、Xe ランプ光源と純水入りシリカガラスセル、赤外線カットフィルターを用いて、波長 320~760nm の光(照射パワー 160mW/cm²)を選択照射し、波長 420nm 付近のプラズマ光吸収の変化を測定した。また、TG-DTA を用いて加熱処理による有機成分の揮発量を求めた。最もプラズマ光吸収の強度が高かった 800 $^{\circ}$ C、窒素雰囲気処理サンプルについては、FE-SEM により、膜表面と破断面からの観察を行い、銀超微粒子の粒度分布を求めた。さらに Mie 散乱理論を適用して、プラズマ光吸収から銀超微粒子の粒径を求め、計算と実験の対応を行った。

3. 結果と考察

Ag と安定化剤 APTS のモル比を変えて作製した薄膜(120 $^{\circ}$ C処理)の光透過特性を図 1 に示す。アミノ基を 2 個有する APTS は、金属超微粒子の安定化に寄与することが知られている。確かに APTS のモル比が増加するにしたがいプラズマ光吸収は減少する。以下の記述は Ag : APTS = 1:1 試料に関するものに限定する。酸素存在下での高温処理では急激に酸化銀へと変化し、プラズマ吸収が減少する(図 2)。一方、窒素雰囲気下では図 3、図 4 に示すように約 800 $^{\circ}$ C で最も粒径が揃い、プラズマ吸収強度も大きくなる(吸収係数 60000cm⁻¹)。TG-DTA から、空气中では約 400 $^{\circ}$ C、窒素雰囲気下では、約 500 $^{\circ}$ C で有機成分はほぼ消失することが判明しているため、500 $^{\circ}$ C 以上では、ハイブリッド膜ではなくむしろ SiO₂ 膜中での銀超微粒子の粒径変化と考えるべきである。詳細な機構解明は今後の課題であるが、800 $^{\circ}$ C で粒径が揃うためには熱反応による粒径の減少と均一化が不可欠であるとの認識を持っている。

図 5、図 6 の光照射の結果において、500 $^{\circ}$ C 試料ではプラズマ吸収の減少が見られ、800 $^{\circ}$ C では、まったく変化が見られない。計算から粒径と光吸収の対応を調査したところ、500 $^{\circ}$ C 試料には Mie 理論で一致しない部分が短波長側(粒径が小さすぎるため)に残存するのに対し、800 $^{\circ}$ C 試料ではみごとに計算により光吸収が再現できる。また、これらの光照射効果は、イオン照射ガラスでの結果[1]と定性的に一致している。ゾルーゲル法で作製した低い処理温度サンプルにも、クラスターに近いサイズの超微粒子が存在しており、これが光照射効果を引き起こすこと、熱処理が進み、それらが消失すると光の影響がなくなることが推測される。

熱による銀超微粒子析出と粒径の変化、光照射効果は予想以上に超微粒子が不安定であることを示唆するが、同時にスタンドガラス中の銀微粒子のように百年以上も安定に存在することも知られており、図 6 は安定状態にある超微粒子も作製できることを示している。

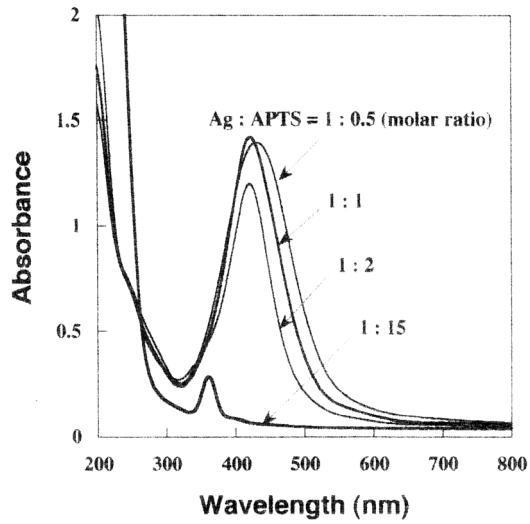


図1 Ag : APTS 比の異なる試料の光透過特性

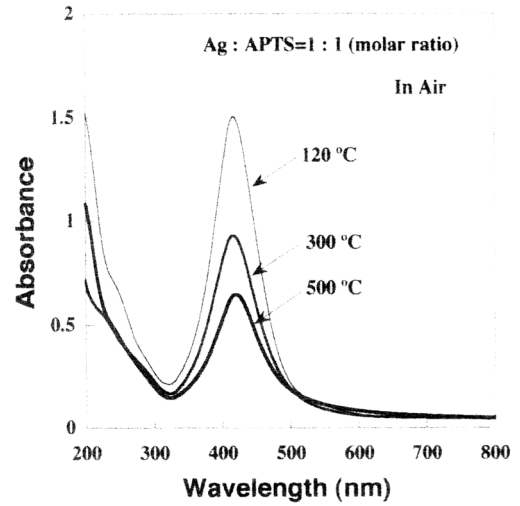


図2 高温処理による変化（空气中）

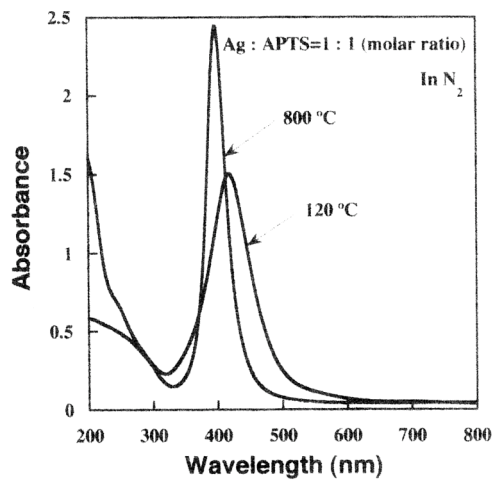


図3 高温処理（窒素雰囲気）

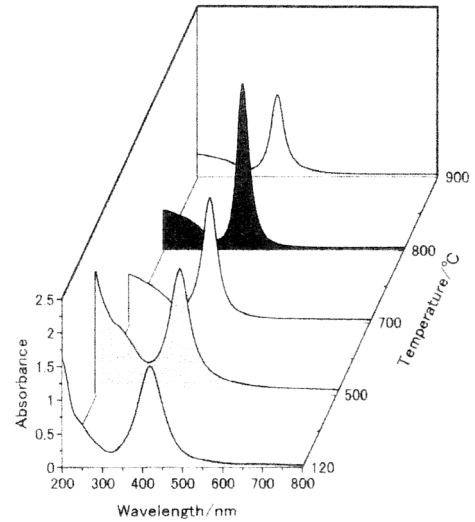


図4 高温処理（窒素）によるスペクトル変化

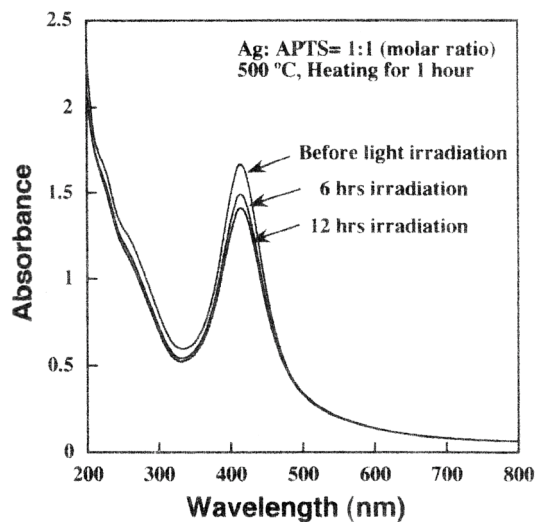


図5 500°C 処理サンプルへの光照射効果

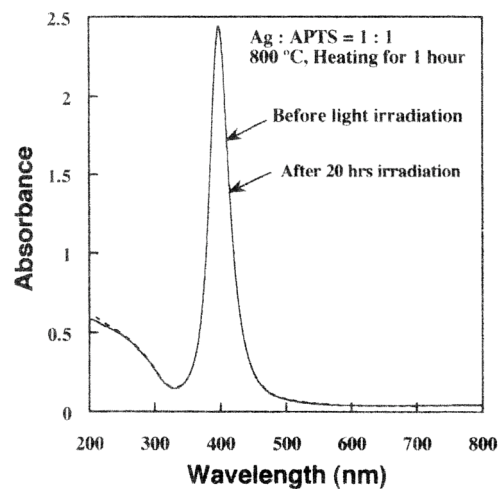


図6 800°C 処理サンプルへの光照射効果

参考文献[1] 野口, 柴田, 矢野, 山根, The 10th Meeting on Glasses for Photonics, p7-8, 1999.